

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-111173

(43)Date of publication of application : 08.04.2004

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
H05B 33/14

(21)Application number : 2002-270997

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 18.09.2002

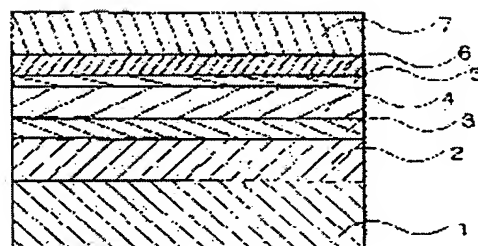
(72)Inventor : MORI MASAMI

## (54) ORGANIC EL ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element having a good electron releasing efficiency to improve its luminescent property, a long life and high efficiency by adopting a stable thin film structure for electron injection.

SOLUTION: The organic EL element is provided with a substrate 1, an anode 2, and an electron injecting layer 6 between a cathode 2 and a light-emitting layer 4, and also, a control layer 5 between the light-emitting layer 4 and the electron injecting layer 6. The control layer 5 is preferred to have its control material exist in an isolated island shape, and be made of molecules having a dipole moment of a size not smaller than 3D (debye).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-111173

(P2004-111173A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H05B 33/22

H05B 33/14

F1

H05B 33/22

A

H05B 33/14

A

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-270997 (P2002-270997)

(22) 出願日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(71) 出願人 000003067

T D K 株式会社

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

(72) 発明者 森 匡見

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 テ

ィーディーケイ株式会社内

Fターム (参考) 3K007 AB02 AB06 AB11 AB12 DB03

(54) 【発明の名称】 有機 E L 素子

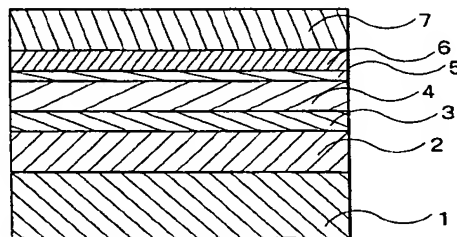
(57) 【要約】

【課題】本発明は、有機 E L 素子の発光特性を改善するため電子放出効率が良く、安定な電子注入用薄膜構造を取ることで高効率、長寿命な有機 E L 素子を提供することである。

【解決手段】基板、陽電極を有し、陰電極と発光層との間に電子注入層を有する有機 E L 素子であって、前記発光層と前記電子注入層との間に制御層を有することを特徴とする有機 E L 素子。この制御層は、制御材料が孤立した島状で存在することが好ましく、制御材料は、双極子モーメントの大きさが 3 D (デバイ) 以上の分子からなることが好ましい。

【選択図】

図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

陰電極と発光層との間に電子注入層を有する有機 E L 素子であって、前記発光層と前記電子注入層との間に制御層を有することを特徴とする有機 E L 素子。

## 【請求項 2】

前記制御層を構成する制御材料は孤立した島状で存在することを特徴とする請求項 1 に記載の有機 E L 素子。

## 【請求項 3】

前記制御材料は双極子モーメントの大きさが 3 D (デバイ) 以上の分子からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れかに記載の有機 E L 素子。

## 【請求項 4】

前記制御材料の表面被覆割合が 20 ~ 50 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の有機 E L 素子。

## 【請求項 5】

前記制御材料は無機分子からなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の有機 E L 素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明が属する技術分野】

本発明は、有機 E L (エレクトロルミネセンス) 素子に関し、詳しくは有機化合物薄膜に電界を印加して光を放出する素子に用いられる電子注入層の薄膜構造に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

発光層が有機物から構成される有機エレクトロルミネセンス素子 (以下有機 E L 素子) は、低電圧駆動・低消費電力の大面积表示素子を実現するものとして注目されている。コダックの T a n g らは素子の高効率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層し、正孔と電子がそれぞれ陽電極、陰電極よりバランスよく注入される構造とし、しかも有機層の膜厚を 200 nm 以下とすることで、10 V 以下の印加電圧で 1000 cd/m<sup>2</sup> と外部量子効率 1 % の実用化に十分な高輝度、高効率を得る事に成功した (例えば、非特許文献 1 参照)。この高効率素子において、T a n g らは基本的に絶縁物とみなされる有機化合物に対して、金属電極から電子を注入する際に問題となるエネルギー障壁を低下させるため、仕事関数の低いマグネシウムを使用した。その際、マグネシウムは酸化されやすく不安定であるのと、有機物表面への密着性が乏しいために、密着性を改善でき、それ自身比較的安定な金属として銀を共蒸着することで合金化して用いた。

## 【0003】

また、Mg よりさらに仕事関数の低い Li (リチウム) を用い Al (アルミニウム) と合金化することにより安定化させ陰電極として用いることにより、Mg 合金を用いた素子より低い駆動電圧と高い発光輝度を達成している (例えば、特許文献 1 参照)。更には、有機化合物層上に Li を単独で 1 nm 程度に極めて薄く蒸着し、その上から銀を積層した二重陰電極が低駆動電圧の実現に有効であることが報告されている (例えば、非特許文献 2 参照)。

## 【0004】

以上のように陰電極材料に、より仕事関数の小さな金属を使用すれば、駆動電圧が低下し、高い発光輝度を得られることは有機 E L 素子構成において有効であることは現在広く認識されている。

## 【0005】

各種材料の仕事関数は測定結果が数多く報告され、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、ランタノイド系元素等が低い仕事関数を有することが知られている。中でも、アルカリ金属の Cs は仕事関数 1.95 eV で単体元素中最も低い値が報告されている。

10

20

30

40

50

【0006】

【特許文献1】

特許3236332号公報

【特許文献2】

特開平6-330034号公報

【特許文献3】

特表2001-512145号公報

【非特許文献1】

Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)

【非特許文献2】

IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

Cs元素を陰電極に用いれば電子注入効率が最もよく、低駆動電圧、高い発光輝度を実現する有機EL素子が期待できるが、さらに特性改善を考えた場合、Csより低い仕事関数を持つものは報告されておらず実現が困難である。また、安易に低仕事関数の元素を用いると、高い初期特性は得られるものの、安定性に乏しい材料であるため、発光寿命に問題が生じる。そのため、化学的に安定でより仕事関数が小さい陰電極材料の開発が求められている。

【0008】

そこで、本発明の目的は、有機EL素子の発光特性を改善するため電子放出効率が良く、安定な電子注入用薄膜構造を取ることで高効率、長寿命な有機EL素子を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記目的は、下記(1)～(5)のいずれかの本発明の構成により達成される。

(1) 陰電極と発光層との間に電子注入層を有する有機EL素子であって、前記発光層と前記電子注入層との間に制御層を有することを特徴とする有機EL素子。

(2) 前記制御層を構成する制御材料は孤立した島状で存在することを特徴とする(1)に記載の有機EL素子。

(3) 前記制御材料は双極子モーメントの大きさが3D(デバイ)以上の分子からなることを特徴とする(1)又は(2)の何れかに記載の有機EL素子。

(4) 前記制御材料の表面被覆割合が20～50%であることを特徴とする(1)～(3)の何れかに記載の有機EL素子。

(5) 前記制御材料は無機分子からなることを特徴とする(1)～(4)の何れかに記載の有機EL素子。

【0010】

【作用】

本発明は、有機EL素子積層構造中の電子注入用薄膜構造を最適化することで得られた発明であり、従来から知られている低仕事関数材料より電子注入効率が改善され、かつ電子注入材料の安定化も図られているため、高効率、長寿命な有機EL素子を実現できるようになる。

【0011】

仕事関数の値は、例えば、改定4版化学便覧基礎編第II分冊、P. 489～490(日本化学会編、平成5年9月30日発行、丸善株式会社)等に測定値が材料ごとに記載されている。これらの値は材料固有の値として捉えられる場合があるが、実際は測定する材料表面に依存するものであることも知られている。

【0012】

応用物理ハンドブック第2版、P. 294～295(応用物理学会編、平成14年4月2

5日発行、丸善株式会社)によれば、仕事関数はフェルミ準位にある電子を外部に引き出すのに必要なエネルギーであり、凝集エネルギー(電子を束縛するポテンシャル)と、電子のしみ出しによる電気二重層のつくる静電ポテンシャルの和と定義されている。実際、仕事関数の測定は、同一材料についても異なった値が得られ、電気二重層による静電ポテンシャルの影響によるものと考えられている。材料表面での電子しみ出しの程度、すなわち電気二重層の静電ポテンシャルは、材料の結晶面方位により異なるため、同一材料についてもどの面が対象になるかにより仕事関数は大幅に異なる。さらに、材料表面が汚染されていたり、あるいは故意に他の元素を吸着させると、電子のしみ出し具合が変化し、仕事関数に影響を与える。

#### 【0013】

材料表面に元素が化学吸着すると、相互間に電子の授受が生じ、電子のしみ出し具合の変化により表面電位 $\Delta V$ が形成され、実効的な仕事関数 $\phi^*$ は次式のようにになる。

$$\phi^* = \phi - \Delta V \quad (1)$$

$\phi$ は仕事関数

$\Delta V$ は表面電位

表面電位 $\Delta V$ は、現象論的には次式で与えられる。

$$\Delta V = P / \epsilon_0 \cdot \sigma \quad (2)$$

$P$ は吸着元素のつくる電気双極子モーメントの大きさ

$\sigma$ は吸着元素の密度

$\epsilon_0$ は真空の比誘電率

#### 【0014】

前記電気双極子モーメント $P$ は、吸着元素と吸着体からなる材料表面で電子の授受により形成され、吸着元素と吸着体全体が作る電気双極子を意味しているが本発明のように吸着元素として双極子モーメントが大きな分子を用いれば吸着界面近傍の電子双極子に影響を及ぼし、上記記載のように仕事関数を変化させることができる。

また、前記電気双極子モーメントは正負いずれの値もとることができるが、適当な組み合わせを選択し常に正の値を取る事ができる。つまり、 $\Delta V$ の値も常に正の値をとる事ができるので、前記式(1)によれば、実効的な仕事関数は材料固有の仕事関数より小さい値を取る事が可能になる。

#### 【0015】

前記した仕事関数変化を生じる物理現象は、金属表面での吸着原子等の研究にもとづいて明らかにされている知見であるが、本発明者は材料の仕事関数が小さくできる事実に着目し、有機EL素子における電子注入層と発光層との界面に応用することを考えた。すなわち、本発明により発光層との界面に用いる電子注入層の膜構造を最適化すれば、知られている材料固有の仕事関数より低い値をとる事ができ材料界面からの電子放出効率が改善され、高効率・高寿命の有機EL素子を実現することができる。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下本発明の実施形態について詳細に説明する。

図1に本発明に係る有機EL素子の一実施の形態の断面図を示す。

本発明に係る有機EL素子は、発光層と電子注入層との間に制御層を有するものであればよく、例えば、ガラス基板(透明基板)1上に、順に、透明電極からなる陽電極2、正孔注入輸送層3、発光層4、制御層5、電子注入層6および陰電極7を積層した構造からなる。

#### 【0017】

また、その他の積層構成としては、陽電極/発光層/制御層/電子注入層兼陰電極、陽電極/正孔輸送層/発光層/制御層/電子注入層兼陰電極、陽電極/正孔注入層/発光層/制御層/電子注入層兼陰電極、陽電極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/制御層/電子注入層兼陰電極、陽電極/発光層/制御層/電子注入層/陰電極、陽電極/正孔輸送層/発光層/制御層/電子注入層/陰電極、陽電極/正孔注入層/発光層/制御層/電子注入

10

20

30

40

50

層／陰電極、陽電極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／制御層／電子注入層／陰電極、陽電極／発光層／電子輸送層／制御層／電子注入層／陰電極、陽電極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／制御層／電子注入層／陰電極、陽電極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／制御層／電子注入層／陰電極、陽電極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／制御層／電子注入層／陰電極などでもよい。

#### 【0018】

なお、通常は先に陽電極をガラス基板上に形成した構造で陽電極側から発光を取り出す場合が多いが、積層順は同じで透明な陰電極を形成し陰電極側から光を取り出す構造でもよい。また、逆に先に陰電極を基板上に形成し、積層順を逆にする構造も可能である。

#### 【0019】

また、制御層を構成する材料（以下、制御材料）は、連続した薄膜の状態ではなく孤立した島状で存在することが好ましい。ここで、孤立した島状で存在とは、制御層を構成する、ある分子が他の分子と互いに接触しない状態で存在していることをいう。なお、制御層の一部がクラスターや原子の状態で存在しても良い。

#### 【0020】

これは、電気双極子をもつ分子同士が接触すると、これらの相互作用により互いを弱め合う場合があるため、結果的に界面付近の双極子モーメントが低下して、電子注入層の仕事関数を効果的に低下することができないからである。

#### 【0021】

図2に制御材料を孤立した島状に形成した実施の形態の部分断面図を示す。

具体的には、発光層4と電子注入層6との間に制御層5が形成され、制御材料が孤立した島状に形成されている。すなわち、電気双極子をもつ分子5a～5jが互いに接触せずに形成されている。

#### 【0022】

制御層の形成方法は、発光層上にスパッタ法、蒸着法、CVD法などの各種の物理的、化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法、蒸着法が特に好ましい。

#### 【0023】

制御層形成は市販されている汎用真空装置を用いればよいが、 $10^{-4}$  Pa以下の真空度を確保できるものが好ましい。

#### 【0024】

さらに、真空装置内の残留ガス、特に水分量を十分に低減するためクライオポンプを備えていることが好ましく、その場合、装置内水分分圧を $10^{-5}$  Pa程度以下にすることができる。装置内に多くの水分が存在すると発光層、電子注入層の界面に吸着するだけでなく、制御層形成そのものに悪影響を及ぼすので十分な水分分圧管理が不可欠である。前記 $10^{-5}$  Pa程度以下に水分分圧を管理することで、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したり、発光初期特性および素子寿命改善に効果がある。

#### 【0025】

なお、制御層に用いる金属と電子注入層に用いる低仕事関数金属とが別種のものでも、同種のものでもよい。同種の金属の場合、低仕事関数の単一金属を形成した後、反応性ガス等を導入し、その表面を部分的に反応させる薄膜形成プロセスとしてもよい。孤立して存在する制御層を先に形成する必要がある場合はこの前記手順は実現困難であるが、例えば、図1で示すような構成の有機EL素子を陰電極側から形成する場合には容易に実現する事ができる。

#### 【0026】

前記反応性ガスは生成させる材料に適したガスを任意に選択すればよく、単一ガス、混合ガス、さらに反応には寄与しない不活性ガスとの混合などがある。具体的反応性ガスとしては、O、N、Br、Cl、H、I、F等の元素を含むガス等が挙げられる。

#### 【0027】

制御材料は双極子モーメントの大きさが3D（デバイ）以上（ $1D = 3.33564 \times 10^{-30}$  C・m）の分子からなることが好ましく、具体的には、表1又は表2に記載した

10

20

30

40

50

材料を用いることが好ましい。表 1 に無機分子の双極子モーメントを、表 2 に有機分子の双極子モーメントを示す。なお、表に記載した双極子モーメントは、改定 4 版化学便覧基礎編第 11 分冊、P. 575～577（日本化学会編、平成 5 年 9 月 30 日発行、丸善株式会社）等に記載されている値である。

【 0 0 2 8 】

【 表 1 】

化合物	双極子モーメント (D)	化合物	双極子モーメント (D)
BaO	7.954	LiF	6.327
ICN	3.71	LiH	5.882
KBr	10.63	LiI	7.429
KCl	10.27	LiO	6.84
KF	8.585	LiOH	4.754
KI	10.82	NaCl	9.001
LiBr	7.268	NaBr	9.118
LiCl	7.129	NaI	9.236

【 0 0 2 9 】

【 表 2 】

化合物	双極子モーメント (D)	化合物	双極子モーメント (D)
アクリルアルデヒド	3.117	アクリロニトリル	3.89
アセトニトリル	3.925	アセトフェノン	3.00
イソシアン化メチル	3.83	イソシアン酸メチル	3.18
シアノアセチレン	3.722	シクロペンタノン	3.30
ジメチルスルホン	4.432	硝酸メチル	3.081
1,3,4-チアジアゾール	3.28	チオシアン酸メチル	3.16
ニトロエチレン	3.70	ニトロベンゼン	4.21
ニトロメタン	3.46	ピリタジン	4.221
ピリボニトリル	3.45	Cis-2-ブテンニトリル	4.08
プロピオニトリル	4.02	$\beta$ -プロピオラクトン	4.18
ベンゾニトリル	4.14	ホルミルシクロプロパン	3.26
ホルムアミド	3.711	マロニニトリル	3.735
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$	5.1	Cis-[PtCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ]	4.7
Mer-[IrCl <sub>3</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	6.9		

【 0 0 3 0 】

これらのなかでも、デバイス形成プロセスの容易さ、材料の熱安定性、プロセス中安定性の観点から、無機分子を用いることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

制御層は、それと接する電子注入層の界面を 20～50% の範囲で被覆していることが好ましく、30～45% の範囲であることがさらに好ましい。

これは電子注入層と制御層の界面付近に形成される双極子モーメントの大きさが仕事関数の低下に効果があるが、形成された電気双極子を持つ分子同士の相互作用により互いを弱め合う場合があるため、分子同士が十分に孤立した状態で存在できる被覆率にすることが好ましいからである。

【 0 0 3 2 】

例えば、均一な球状原子を平面に緻密に敷き詰める場合を考えると、原子半径の大きさによらず表面占有率は計算上 78.5% になる。これは隣接する原子同士が完全に接触した状態であり、逆に完全に孤立した状態で原子を配列するには隣接する原子が存在しない場合が相当する。つまり、平面に緻密に原子を敷き詰める場合の半分の表面占有率で計算上

10

20

30

40

50

39.3%になる。

【0033】

しかし、本発明に係る制御層は均一な球状原子だけではなく、実際は分子状態で発光層薄膜表面に存在するため、電気双極子を持つ分子同士が孤立するには、表面占有率、つまり表面被覆率は20～50%の範囲に最適値が存在し、より好ましくは30～45%の範囲である。

【0034】

表面被覆率を別の観点から明らかにすれば、清浄な表面に原子・分子が均一に1層吸着し完全に表面を被覆した場合、吸着する分子種にもよるが平均値で $5 \times 10^{14} \text{ mol/cm}^2$ 程度の分子が存在している。これに前記表面被覆率20～50%を換算すると、表面に分子が $1.0 \times 10^{14} \sim 2.5 \times 10^{14} \text{ mol/cm}^2$ 程度の分子が存在することになる。

【0035】

これら原子の存在量は市販されている元素分析装置を用いて比較的容易に知ることができる。例えば、ラザフォード後方散乱法(RBS)、2次イオン質量スペクトル法(SIMS)等を用いて、微量元素分析が可能である。

【0036】

次に、制御層以外の層構成について詳細に説明する。

正孔注入層、正孔輸送層を設ける場合、これらを個別に設けても良いし、両方の機能を併せ持つ正孔注入輸送層として1層としてもよい。

【0037】

正孔注入層および正孔輸送層は、有機材料、無機材料のいずれを用いてもよい。

有機材料は、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。

【0038】

例えば、テトラアリアルベンジシン化合物(トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフエン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層してもよく混合してもよい。

【0039】

無機材料は、特開2000-215983号公報、特開2000-223272号公報、特開2000-223273号公報等に記載されている各種無機化合物を用いることができる。ここに挙げられている高抵抗の無機正孔注入材料は、シリコン、ゲルマニウムの酸化物、好ましくは $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y$ において $0 \leq x \leq 1$ 、 $1.7 \leq y \leq 2.2$ からなる無機絶縁材料、またはこれに金属または金属の酸化物、炭化物、窒化物、硼化物のいずれか1種を含有したものである。さらにAu, Cu, Fe, Ni, Ru, Sn, Cr, Ir, Nb, Pt, W, Mo, Ta, Pd, Coなどの仕事関数が4.5eV以上の金属、またはその酸化物を1種または2種以上含有したものでもよい。

【0040】

電子注入層は、低仕事関数の材料が好ましく、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属を含む遷移金属等が挙げられる。特に、仕事関数が4.0eV以下のBa, Ca, Ce, Cs, Er, Eu, Gd, Hf, In, K, La, Li, Mg, Na, Nb, Nd, Rb, Sc, Sm, Y, Yb, Zn, Zr等が挙げられ、より好ましくは3.0eV以下のBa, Ca, Ce, Cs, Er, Eu, K, Li, Na, Rb, Sm, Yb等が挙げられる。これら金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを少なくとも1つ含む2成分、3成分の合金、あるいはこれらの酸化物等を用いることが好ましい。電子注入

10

20

30

40

50



層にはこれらの材料からなる薄膜が用いられる。

【0041】

電子注入層の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.1 nm以上、好ましくは0.5 nm以上、特に1 nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、膜厚は1～100 nm程度とすればよい。

【0042】

電子輸送層および発光層は有機化合物からなり、使用できる材料は特に限定されるものではないが、p-テルフェニルやクアテルフェニルなどの多環化合物およびそれらの誘導体、ナフタレン、テトラセン、ピレン、コロネン、クリセン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ナフタセン、フェナントレンなどの縮合多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、フェナントロリン、バソフェナントロリン、フェナントリジン、アクリジン、キノリン、キノキサリン、フェナジンなどの縮合複素環化合物およびそれらの誘導体、フルオロセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、オキサジアゾール、アルダジン、ビズベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体などを用いることができる。

【0043】

また、発光層は高分子材料を用いることもできる。例えば、ポリフルオレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリアルキルチオフェン誘導体、ポリ9,9ジアルキルフルオレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体等を用いることができる。

【0044】

さらに、発光層は蛍光材料のみだけでなく、りん光系有機材料を用いることも可能である。例えば、イリジウム錯体、ユーロピウム錯体などを用いることができる。

【0045】

電子輸送層、発光層の厚さは、特に限定されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500 nm程度、特に10～300 nmとすることが好ましい。

【0046】

陰電極は組み合わせる電子注入層の材質により最適な材料を選択して用いればよいが、低抵抗で比較的な安定なAl等の金属を用いることが好ましい。また、陰電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶剤の浸入を防止する保護層としての機能を持つため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50 nm以上、さらには100 nm以上、特に100～500 nmの範囲が好ましい。

陰電極が薄すぎると、前記効果が得られず、また、陰電極の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、陰電極が厚すぎると、内部応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまいう等の弊害が生じてくる。

【0047】

また、陰電極が電子注入層を兼ねる場合は、電子注入層で利用可能な前記材料を用い、安定な金属と合金を形成して用いるとよい。合金としては、例えばMg・Ag (Ag: 0.1～50 at%)、Al・Li (Li: 0.01～12 at%)、In・Mg (Mg: 50～80 at%)、Al・Ca (Ca: 0.01～20 at%)等を用いることができる。

【0048】

陽電極材料は、正孔注入層等への正孔を効率よく注入することができるものが好ましく、仕事関数4.5 eV～5.5 eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)および酸化亜鉛(ZnO)のいずれかを主成分としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1～20 wt%、さらには5～12 wt%が好ましい。また、I

10

20

30

40

50

ZnOでの $\text{In}_2\text{O}_3$ に対するZnOの混合率は、通常、12～32wt%程度である。  
なお、電子輸送層、電子注入層、陰電極は個別に設けてもよく、これらのうちで2つの機能を併せ持つ電子注入輸送層、電子注入層兼陰電極としてもよい。

#### 【0049】

陽電極は、仕事関数を調整するために、酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )を含有していてもよい。酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )の含有量は、ITOに対する $\text{SiO}_2$ のmol比で0.5～10%程度が好ましい。 $\text{SiO}_2$ を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

#### 【0050】

さらに、本発明は陰電極側で電子注入層の実効的な仕事関数を減少させ、電子注入効率を改善する効果を示しているが、仕事関数を変化させる効果だけに着目すれば本発明の制御層を陽電極側のITO表面に形成し仕事関数を制御するために応用することも可能である

10

。例えば、ITO表面の仕事関数は4.8eV程度の測定値が報告されているが、そのままでは有機EL素子を形成しても正孔注入効率が不十分で高輝度が得られない。しかし、ITO表面に酸素プラズマ処理を施し、仕事関数を5.2eV程度に調整した後有機EL素子を作製すると高輝度が得られるようになる。これはITOと正孔注入輸送層等の界面エネルギーギャップが小さくなるため正孔注入効率が改善されたと説明されている。つまり、陽電極側界面で本発明の制御層を最適に形成すれば、界面の仕事関数のある程度の幅で任意に選択・制御することができ、有機EL素子の構造設計に利用することが可能である。

20

#### 【0051】

陽電極は光を取り出す側の電極である場合が多く、その場合、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなる。

#### 【0052】

陽電極の厚さは、50～500nm、特に50～300nmの範囲が好ましい。膜厚が厚すぎると透過率の低下や膜応力による剥離などの心配が生じる。一方で、薄すぎると、抵抗値が上昇したり、素子製造時の膜強度が不足したり、電極の役割を十分果たせなくなる

30

#### 【0053】

さらに、素子の有機層、無機層や電極の劣化を防ぐために、素子は封止板等を用い封止することが好ましい。素子が形成された基板は、湿気の浸入を防ぐために接着性樹脂層等を用いて、封止板を接着し封止ガスと共に密封する。封止ガスは、Ar、He、 $\text{N}_2$ 等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

#### 【0054】

封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材としてはコストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成も好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

40

#### 【0055】

封止板はスペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等を用いることができ、特にガラスビーズ等が好ましい。通常スペーサーは、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が1～20

50

$\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim 10\mu\text{m}$ 、特に $2\sim 8\mu\text{m}$ が好ましい。このような直径のものは、粒長 $100\mu\text{m}$ 以下程度であることが好ましく、その下限は特に限定されるものではないが、通常直径と同程度以上である。

【0056】

なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーを使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合の好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に $2\sim 8\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0057】

スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは $0.01\sim 30\text{wt}\%$ 、より好ましくは $0.1\sim 5\text{wt}\%$ である。

【0058】

接着剤としては、安定した接着強度が保て気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0059】

さらに、素子封止構造に関して、封止構造内部あるいは外部に水分解可能な光触媒材料を設けてもよい。前記ガラス板等をエポキシ樹脂で接着する封止構造では長期間にわたり水分の浸入を阻止することが不可能なため、水分が浸入する前あるいは浸入後に、光触媒で水分を分解し素子劣化を未然に防止する事ができる。

水分解可能な光触媒材料は、可視光応答型光触媒を用いることが好ましく、EL素子の発光を水分解促進にも利用でき分解効率が向上する。

【0060】

有機EL素子を形成する基板としては、たとえばガラス、石英などの非晶質基板、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなどの結晶基板を用いることができ、さらにこれら結晶基板上に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができる。しかし、好ましくは安価で扱いが容易なガラス基板が用いられる。基板は、光取り出し側となる場合、前記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0061】

さらに、本発明素子を平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレイにすることができる。

また、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0062】

色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0063】

また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0064】

蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0065】

蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いればよく、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン

10

20

30

40

50

等も含む)、ナフタロイミド系化合物、縮合環炭化水素系化合物、縮合複合環系化合物、スチリル系化合物、クマリン系化合物等を用いればよい。

#### 【0066】

バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ、印刷等で微細なパターンが出来るようなものが好ましい。また、基板上にホール注入電極 (ITO、IZO等) の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

#### 【0067】

光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくとも良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

10

#### 【0068】

本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~30V程度とされる。

#### 【0069】

本発明は、有機EL素子において電子が注入される界面に制御層を用い薄膜構造を最適化するものであるが、電子に限らず、正孔注入界面でも同様に界面薄膜構造を最適化することが可能であり、積層構造を有し電荷注入機構がある無機EL素子、無機LED等にも応用することもできる。

#### 【0070】

20

#### 【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0071】

##### 【実施例1】

市販されているガラス基板 (コーニング社製、品名7059ガラス) を中性洗剤を用いてスクラブ洗浄・乾燥し、陽電極形成用スパッタ装置にセットした。この基板上にITOターゲットを用いDCマグネトロンスパッタリング法により、基板温度250℃で膜厚200nmのITO陽電極層を形成した。ITO電極層が形成された基板の表面をUV/O<sub>3</sub>洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、蒸着装置内を $1 \times 10^{-4}$  Pa以下まで減圧した。

30

#### 【0072】

次いで、N, N'-ジフェニルエーテル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン (TPD) と、トリス(8-キノリロール)アルミニウム (Alq<sub>3</sub>) とルブレンを、全体の蒸着速度を0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。TPD: Alq<sub>3</sub> = 1:1 (重量比)、この混合物に対してルブレンを5体積%ドーブした。

#### 【0073】

次いで、減圧状態を保ったまま基板をスパッタ装置に移し、KBrスパッタターゲットを用いて本発明の制御層を形成した。この時スパッタガスはKr: 30sccm、ガス圧力: 0.2~2Pa、基板温度: 室温(25℃)だった。制御層は、発光層上での表面被覆率が35%となるように、スパッタ時の投入電力とスパッタ時間を調整した。投入電力は50~500W、スパッタ時間は2~30秒の範囲である。なお、別途Si基板上に形成したKBrサンプルの表面状態を観察したところ、KBrは孤立した島状の微粒子として存在している事が確認できた。

40

#### 【0074】

さらに減圧を保ったまま、基板を蒸着装置に移し、低仕事関数である金属Baを蒸着速度0.2nm/secとし2nmの厚さに蒸着し、電子注入層とした。続けて、Alを200nmの厚さに蒸着し、陰電極とした。

#### 【0075】

得られた有機EL素子に大気圧中で電界を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で駆動したところ、初期輝度1060cd/m<sup>2</sup>、駆動電圧5.2Vであった。

50

## 【0076】

## 〔実施例2〕

実施例1において、金属Baの代わりに金属Csを用いた他は同様に有機EL素子を作製した。Csの蒸着速度、膜厚もBaと同一とした。

得られた有機EL素子に大気圧中で電界を印加し、 $10\text{ mA/cm}^2$ の定電流密度で駆動したところ、初期輝度 $1010\text{ cd/m}^2$ 、駆動電圧 $5.0\text{ V}$ であった。

## 【0077】

## 〔実施例3〕

実施例1において、金属Baの代わりに金属Na、K、Rb、Sm、Eu、Dy、Yb、Ca、Ce、Li又はErのいずれかを用いた他は同様に有機EL素子を作製した。この際、蒸着速度、膜厚はBaと同一とした。

得られた有機EL素子に大気圧中で電界を印加し、 $10\text{ mA/cm}^2$ の定電流密度で駆動したところ、実施例1と同等の特性が得られ、初期輝度 $950\sim1100\text{ cd/m}^2$ 、駆動電圧 $5.0\sim6.0\text{ V}$ であった。

## 【0078】

## 〔実施例4〕

実施例1において、金属Baの代わりにBaO、SrO、CaO又はBaSのいずれかを用いた他は同様に有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子に大気圧中で電界を印加し、 $10\text{ mA/cm}^2$ の定電流密度で駆動したところ、実施例1～3と同等の特性が得られ、初期輝度 $980\sim1150\text{ cd/m}^2$ 、駆動電圧 $4.5\sim5.7\text{ V}$ であった。

## 【0079】

## 〔実施例5〕

実施例1～3において、制御層として用いたKBrの代わりにKCl、KF、KI、BaO、LiBr、LiCl、LiI、NaCl、NaBr、NaIのいずれかを用い同様に有機EL素子を作製した。制御層形成方法は、スパッタ法、蒸着法のいずれかを用い、発光層上での表面被覆率が35%となるように成膜条件を調整した。なお、実施例1と同様に別途Si基板上に形成したそれぞれの制御層サンプルの表面状態を観察したところ、孤立した島状の微粒子として存在している事が確認できた。

得られた有機EL素子に大気圧中で電界を印加し、 $10\text{ mA/cm}^2$ の定電流密度で駆動したところ、実施例1～3と同等の特性が得られ、初期輝度 $850\sim1100\text{ cd/m}^2$ 、駆動電圧 $5.0\sim6.5\text{ V}$ であった。制御材料と発光特性との関係は厳密に比較することは出来なかったが、双極子モーメントが大きい材料を用いたほど駆動電圧が低下する傾向にあった。

## 【0080】

## 〔比較例〕

制御層を構成せずに、実施例1～4に記載の低仕事関数の金属材料又は酸化物材料を発光層上に形成して有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子に大気圧中で電界を印加し、 $10\text{ mA/cm}^2$ の定電流密度で駆動し、実施例1～4で得られた結果と比較した。初期輝度は $720\sim850\text{ cd/m}^2$ で相対輝度で8割程度に減少し、駆動電圧は $7.5\sim10.0\text{ V}$ で相対的に $2.5\text{ V}$ 程度以上上昇していた。

## 【0081】

## 〔発明の効果〕

以上のように本発明によれば、有機EL素子積層構造中の電子注入用薄膜構造を最適化することで電子注入効率が改善し、かつ電子注入材料の安定化も図られるため、高効率、長寿命な有機EL素子を実現できるようになる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る有機EL素子の一実施の形態の断面図である。

【図2】制御材料を孤立した島状に形成した実施の形態の部分断面図である。

10

20

30

40

50

- 1 基板
- 2 陽電極（透明電極）
- 3 正孔注入輸送層
- 4 發光層
- 5 制御層
- 6 電子注入層
- 7 陰電極

A cross-sectional view of a semiconductor device. It shows a central layer (5) sandwiched between two side layers (4). The central layer (5) is further divided into sub-layers (5a, 5b, 5c, 5d, 5e, 5f, 5g, 5h, 5i, 5j). The side layers (4) are also divided into sub-layers (5a, 5b, 5c, 5d, 5e, 5f, 5g, 5h, 5i, 5j). A top layer (6) is shown above the central layer (5).